

[Note]

www.whxb.pku.edu.cn

绿色缓蚀剂聚天冬氨酸对铜的缓蚀性能与吸附行为

徐群杰^{1,*} 朱律均^{1,2} 曹为民² 万宗跃^{1,2} 周国定¹ 林昌健³⁽¹⁾ 上海电力学院环境工程系, 上海 200090; ⁽²⁾ 上海大学化学系, 上海 200444;⁽³⁾ 厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: 采用电化学阻抗和极化曲线法研究了绿色缓蚀剂聚天冬氨酸(PASP)对铜在 200 mg·L⁻¹ 的NaCl 溶液中的缓蚀性能和吸附行为. 结果表明, 在 20 ℃ 时, PASP 使用的最佳浓度为 15 mg·L⁻¹, 缓蚀率可达到 78.3%, PASP 的吸附明显降低了Cl⁻ 的侵蚀, 属于阳极型缓蚀剂. 随着温度的升高, PASP 的缓蚀性能下降. 在 50 ℃ 时, PASP 的缓蚀率下降至 40.4%. PASP 的吸附行为服从Langmuir 吸附等温式, 是自发的、放热的过程, 属于化学吸附.

关键词: 缓蚀剂; 聚天冬氨酸; 吸附; 铜; 交流阻抗

中图分类号: O646.6

Inhibition Action and Adsorption Behavior of Environment-Friendly Inhibitor Poly-Aspartate on Copper

XU Qun-Jie^{1,*} ZHU L üJun^{1,2} CAO Wei-Min² WAN Zong-Yue^{1,2}
ZHOU Guo-Ding¹ LIN Chang-Jian³

(¹Department of Environment Engineering, Shanghai University of Electric Power, Shanghai 200090, P. R. China; ²Department of Chemistry, Shanghai University, Shanghai 200444, P. R. China; ³State Key Laboratory of Solid Surface Physical Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, P. R. China)

Abstract: The inhibition action and adsorption behavior of an environment-friendly inhibitor poly-aspartate (PASP) on copper in aqueous NaCl (0.02%) solution were investigated by means of electrochemical techniques. The results indicated that the best inhibition efficiency of PASP was 78.3% with the concentration of 15 mg·L⁻¹ at 20 ℃. The adsorption of PASP prevented Cu from being corroded and PASP was an anodic inhibitor. The inhibition efficiency of PASP decreased with the increase in solution temperature, it decreased to 40.4% at 50 ℃. The adsorption behavior of PASP followed Langmuir isotherm, it was spontaneous and exothermic, and belonged to chemical adsorption.

Key Words: Inhibitor; PASP; Adsorption; Copper; AC impedance

铜及其合金是应用广泛的金属,但同时也是容易被腐蚀的材料^[1],抑制金属腐蚀最有价值的方法之一就是使用缓蚀剂.随着人类环保意识的增强,缓蚀剂的开发与应用越来越重视环境保护的要求.聚天冬氨酸(PASP)是一种绿色水处理药剂,具有良好的可生物降解性,PASP的可生物降解性使其具有

特别的应用价值,在化学工业中可应用于缓蚀剂、阻垢剂、清洗添加剂与分散剂等领域^[2,3],在医药中也具有广泛的应用^[4].最近我们使用电化学与光电化学技术研究了聚天冬氨酸对铜及铜合金的缓蚀作用与机理^[5-7].本文通过电化学方法研究了绿色缓蚀剂聚天冬氨酸(PASP)对铜在碱性介质中(200 mg·L⁻¹

Received: February 25, 2008; Revised: June 13, 2008; Published on Web: July 24, 2008.

* Corresponding author. Email: xuqunjie@shiep.edu.cn; Tel: +8621-65430410-247.

国家自然科学基金(20406009)、上海市教委重点项目(06ZZ67)、上海市科委科技攻关计划(062312045)、厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室开放课题(200512)及上海市重点学科(P1304)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

的NaCl溶液)中的缓蚀性能和吸附行为.

1 实验方法

1.1 电化学测试体系

实验材料为纯铜(>99.9%). 将纯铜切割成 10 mm × 5 mm × 1 mm 电极, 环氧树脂固封非工作面, 工作面积为 0.5 cm². 电极经 3#- 6# 金相砂纸逐级抛光后用去离子水、无水乙醇和去离子水依次冲洗干净后用冷风吹干. 电化学测量时以饱和甘汞电极(SCE)为参比电极, 以 Pt 电极为对电极. 采用的腐蚀溶液是 200 mg·L⁻¹ 的 NaCl 溶液(分析纯), 溶液由去离子水配制. 缓蚀剂 PASP 为自制, 分子量为 5000 左右^[9]. 实验温度由恒温水浴锅控制.

1.2 实验仪器及测试

电化学测量使用 PARC M398 系统. 电极在溶液中浸泡 1 h 后进行交流阻抗与极化曲线测试, 交流阻抗的频率范围为 100 kHz- 0.05 Hz, 等效电路由 EQUIVCRT 软件分析处理. 极化曲线测试电位范围为 (E_{op} ± 300) mV (E_{op}: 开路电位). 扫描电镜(SEM)采用了 HITACHI S-570 系统. 能谱分析(EDS)采用了 EDAX PHOENIX 系统.

2 结果与讨论

2.1 20 时 PASP 的缓蚀性能研究

图 1 为 20 时, 铜电极在腐蚀溶液中, 未添加与添加不同浓度的 PASP 并浸泡 1 h 后的交流阻抗 Nyquist 图. 图中各阻抗谱线均呈一半弧形, 弦长表

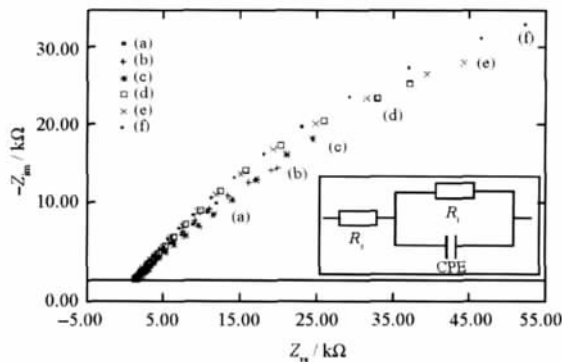


图 1 20 °C 时添加不同浓度聚天冬氨酸铜电极的交流阻抗 Nyquist 图

Fig.1 Nyquist plots of copper electrodes with different concentrations of poly-aspartate(PASP) at 20 °C

C_{PASP}/(mg·L⁻¹): (a) 0, (b) 1, (c) 2, (d) 5, (e) 10, (f) 15; Inset is equivalent circuit for metal/solution surface. R_i: charge-transfer resistance, R_s: solution resistance, CPE: constant phase angle element

征该 Cu 电极的阻抗模值 Z^[9]. 交流阻抗数据拟合的等效电路示于图 1 插图. 其中 R_s 是溶液电阻, R_i 是界面传递电阻, CPE 是双电层恒相位角元件^[10], 这种 CPE 元件可用以下方程式表示:

$$Z_{CPE}=Y_0^{-1}(j\omega)^{-n} \tag{1}$$

式中, Z_{CPE} 为 CPE 的阻抗, Y₀ 是 CPE 的导纳, ω 为扰动信号角频率, n 为 CPE 的弥散指数(取决于电极表面的粗糙程度与电流分布). 当 n 分别为 0、0.5、1 时, CPE 代表纯电阻、Warburg 阻抗和纯电容^[11]. 交流阻抗等效电路的拟合数据见表 1.

未添加 PASP 时铜电极在频率 f=0.05 Hz 时(后文同)的阻抗模值 Z=18.18 kΩ. 在添加了 1、2、5、10、15 mg·L⁻¹ 的 PASP 后, 铜电极阻抗模值 Z 逐渐增大, 传递电阻 R_i 也逐渐增大. 一般地, 在金属腐蚀体系中, Z 越大, 耐蚀效果越好^[12]. 当添加的 PASP 浓度为 15 mg·L⁻¹ 时, 阻抗模值达到最大, 为 61.77 kΩ, 比空白时有明显增大, 说明本实验条件下 PASP 的最佳浓度为 15 mg·L⁻¹.

添加 PASP 后, CPE 导纳 Y₀(可理解为界面电容的一种表现形式)逐渐减小, 这是由于有机化合物的介电常数小于水分子的介电常数, 有机化合物取代吸附在铜表面的水分子而吸附在铜表面, 造成界面电容减小^[13]; 弥散效应指数 n 的大小主要取决于电极表面的粗糙程度及腐蚀电流分布的不均匀程度^[14], n 整体上呈减小趋势并趋向于 0.5, 说明 PASP 已在电极表面形成比较致密的膜层使弥散效应增大.

当 PASP 浓度继续增大至 20 mg·L⁻¹ 时, 阻抗模值为 60.88 kΩ, 比 PASP 浓度为 15 mg·L⁻¹ 时有所减小, 这是缓蚀剂的极值现象所造成的^[15].

图 2 为 20 时, 铜电极在腐蚀溶液中, 未添加与添加不同浓度的 PASP 后的极化曲线参数, 各 Tafel 参数见表 2. 添加了缓蚀剂 PASP 后, 电极的腐

表 1 20 时添加不同浓度 PASP 的铜电极的交流阻抗测试数据

Table 1 AC impedance parameters of copper electrode with different concentrations of PASP at 20

C _{PASP} /(mg·L ⁻¹)	Z/k	R _s /k	R _i /k	Y ₀ (CPE)/μF	n(CPE)
0	18.18	1.737	59.92	100.8	0.6692
1	24.60	1.914	75.53	52.52	0.5857
2	30.58	1.718	95.98	43.58	0.5815
5	44.88	1.722	115.0	36.68	0.5825
10	52.37	1.682	124.6	26.93	0.5772
15	61.77	1.633	151.4	22.62	0.5539
20	60.88	1.579	144.6	22.98	0.5610

Y₀(CPE): admittance of CPE; n(CPE): dispersion effect index of CPE

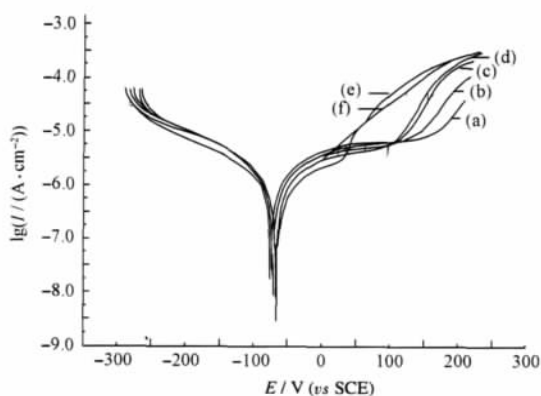


图2 20 °C时添加不同浓度 PASP 的铜电极的 Tafel 曲线图

Fig.2 Tafel plots of copper electrodes with different concentrations of PASP at 20 °C

$c_{\text{PASP}}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$: (a) 0, (b) 1, (c) 2, (d) 5, (e) 10, (f) 15

蚀电流密度逐渐减小, 当 PASP 浓度为 $15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 腐蚀电流密度最小. 对于缓蚀剂的缓蚀率, 通常可以用腐蚀电流密度来计算^[16]:

$$= (i_{\text{corr}} - i_{\text{corr}}') / i_{\text{corr}} \times 100\% \quad (2)$$

式中, η 为缓蚀率, i_{corr} 为空白腐蚀电流密度, i_{corr}' 为添加缓蚀剂后的腐蚀电流密度. 20 °C 时, $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的腐蚀溶液中, PASP 的添加量以 $15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 为最佳, 此时缓蚀率可以达到 78.3%. 由于阳极区 Tafel 斜率 a_a 增大的趋势大于阴极区 Tafel 斜率 a_c , 由腐蚀电位可以判断, 此条件下 PASP 属于阳极型缓蚀剂.

通过扫描电镜(见图 3)观察发现, 加入 PASP 后铜表面的腐蚀程度明显降低, 表面能谱测试结果(见图 4)也显示, 未加入 PASP 时, Cu 表面被 Cl^- 侵蚀后而含有一定的 Cl 元素; 在加入 PASP 后, 未观测到 Cl 元素峰, 说明 PASP 抑制了 Cl^- 对铜的侵蚀, 起到了缓蚀效果.

2.2 PASP 在 20 °C 时的等温吸附行为研究

由表 2 中的腐蚀电位数据表明, 随着 PASP 的

表 2 20 °C 时添加不同浓度 PASP 的铜电极的电化学参数

Table 2 Electrochemical parameters of copper electrodes with different concentrations of PASP at 20 °C

$c_{\text{PASP}}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$i_{\text{corr}}/(\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	$E_{\text{corr}}/\text{mV (vs SCE)}$	a_a/mV	a_c/mV	$\eta/(\%)$
0	3.385	-76.8	112.4	139.5	-
1	2.051	-77.1	190.9	127.3	39.4
2	1.645	-73.5	329.3	183.7	51.4
5	1.036	-71.9	442.9	207.9	69.4
10	0.887	-68.2	566.9	240.8	73.8
15	0.734	-66.7	680.1	246.6	78.3

a_a : anodic Tafel slope; a_c : cathodic Tafel slope; η : inhibition efficiency;

E_{corr} : corrosion potential

加入, 腐蚀电位 E_{corr} 没有明显改变, 可推断其腐蚀机理为“覆盖效应”, 以缓蚀率 η 表示其覆盖度^[17,18]. 假设 PASP 在铜表面的吸附符合 Langmuir 等温吸附式^[18]:

$$c'/c = 1/B + c'/c \quad (3)$$

式中, B 为 Langmuir 常数, c 为缓蚀剂浓度.

以 c'/c 对 c 作图得到图 5, 拟合该直线得到斜率与截距, 式(3)可写成: $c'/c = 1.193 + 1.360c$

拟合度 $R=0.9995$, 说明 PASP 在铜表面的吸附较好地符合 Langmuir 等温吸附式. 将拟合数据代入式(3)得, $B=83.82 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ (式(3)中 B 值的标准单位应为 $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$, 而聚天冬氨酸中每个单体天冬氨酸的式量为 $114 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 所以 $1/B=1.360/114$, 即 $B=83.82 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$). B 与吸附吉布斯自由能 G_m 的关系式为^[19]

$$B = \exp(-G_m/2.3RT)/c^* \quad (4)$$

式中, c^* 为溶剂的浓度, $c^*(\text{H}_2\text{O})=55.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. 求算得到 $G_m=-47.32 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

2.3 温度对 PASP 缓蚀能力的影响

为了研究温度对化合物缓蚀性能的影响, 测试了在 20-50 °C 条件下, 铜电极在腐蚀溶液中, 未加入和加入最佳浓度 $15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ PASP 的电化学参数, 其

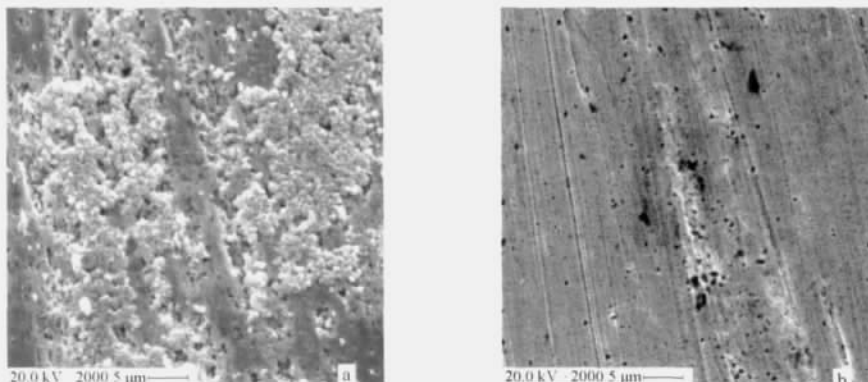


图3 20 °C时未添加(a)与添加(b)15 mg · L⁻¹ PASP 的铜电极的扫描电镜图

Fig.3 SEM images of copper electrodes without (a) and with (b) $15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ PASP at 20 °C

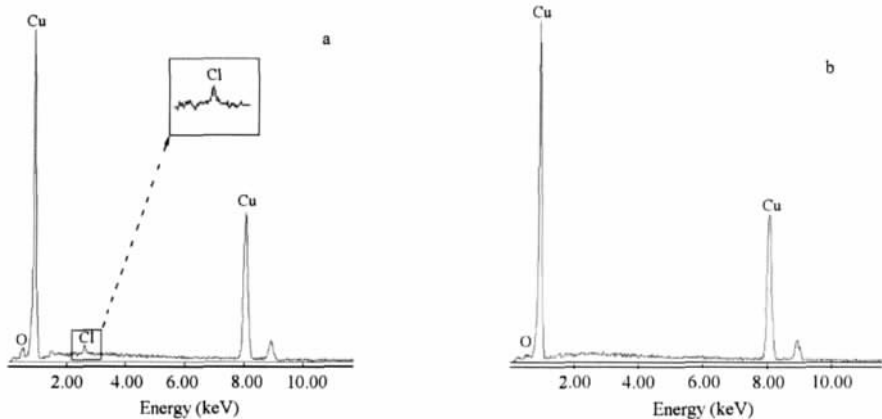


图 4 20 ℃时未添加(a)与添加(b)15 mg·L⁻¹ PASP 的铜电极的能谱分析图
Fig.4 EDS spectra of copper electrodes without (a) and with (b) 15 mg·L⁻¹ PASP at 20 ℃

结果见表 3。从表 3 数据可以看出, 无缓蚀剂时 Cu 电极的阻抗模值 Z 均随温度升高而减小, 腐蚀电流密度均随温度升高而增大, 说明随着温度的增高, Cu 的腐蚀速率快了; 在添加 PASP 后, 与相同温度无缓蚀剂时相比, Cu 电极阻抗模值 Z 增大了, 腐蚀电流密度均减小了, 这说明 PASP 在温度上升至 50 ℃时仍然有缓蚀效果; 整体上说, PASP 的缓蚀效率随温度的升高而降低, 从 20 ℃ 的 78.3% 逐渐降低到 50 ℃ 时的 40.4%。

2.4 温度对 PASP 吸附行为的影响

腐蚀过程可以认为是一种 Arrhenius 反应过程^[20], 其反应速率(以腐蚀电流表示)如下:

$$I_{\text{corr}}=A\exp(-E_a/2.3RT)$$
 (5)

式中, E_a 为活化能, A 为指前因子, R 是摩尔气体常数. 将(5)式两边同时取对数, 以 $\ln I_{\text{corr}}-1/T$ 作图, 得图6, 曲线(a, b)分别对应未添加和添加 15 mg·L⁻¹ 的 PASP。

曲线(a)拟合为 $\ln I_{\text{corr}}=-8.338-1.244/T$

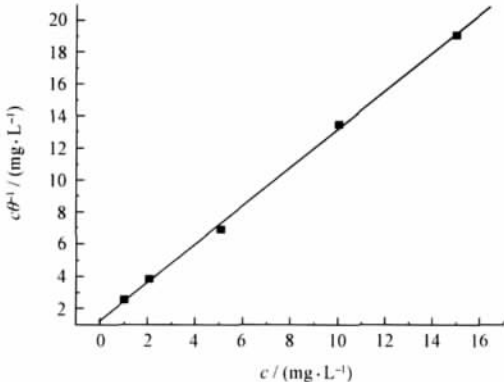


图 5 PASP 在铜表面的 Langmuir 等温吸附图
Fig.5 Langmuir isotherm model of PASP on copper surface

曲线(b)拟合为 $\ln I_{\text{corr}}=1.059-4.429/T$
将式(5)两边取对数后, 代入拟合数据得到, 未添加 PASP 时, 活化能 $E_a=23.79 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; 添加 15 mg·L⁻¹ 的 PASP 后, 活化能 $E_a=84.69 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

根据 Arrhenius 方程,
$$B=B_0\exp(-H_m/2.3RT)$$
 (6)
综合式(3)、(6), 得:

$$\ln(1/(1-I_{\text{corr}}))=\ln B_0+\ln c-H_m/2.3RT$$
 (7)
若以 $\ln(1/(1-I_{\text{corr}}))$ 对 $1/T$ 作图, 得图 7, 拟合该直线得

表 3 在不同温度下未加入和加入 15 mg·L⁻¹ PASP 的铜电极的电化学参数

Table 3 Electrochemical parameters of copper electrodes without and with 15 mg·L ⁻¹ PASP at different temperatures					
T/K	$\frac{Z_{\text{(blank)}}}{k}$	$\frac{Z_{\text{(PASP)}}}{k}$	$\frac{I_{\text{corr(blank)}}}{(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})}$	$\frac{I_{\text{corr(PASP)}}}{(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})}$	(%)
293	18.18	61.77	3.385	0.734	0.783
303	15.56	36.18	4.038	1.384	0.657
313	13.62	27.62	4.509	2.200	0.512
323	12.69	25.18	5.028	2.996	0.404

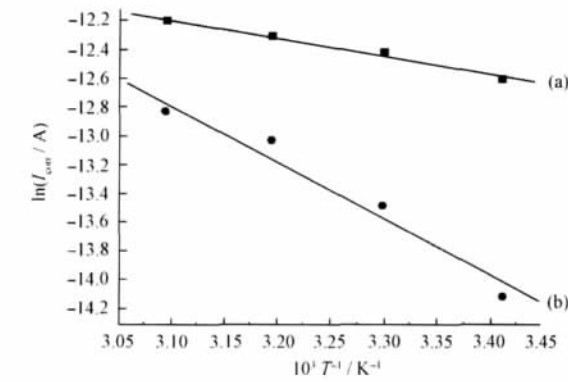


图 6 在不同温度下铜电极未添加(a)和添加(b) 15 mg·L⁻¹ PASP 的 $\ln I_{\text{corr}}-1/T$ 图
Fig.6 $\ln I_{\text{corr}}$ vs $1/T$ curves of copper electrodes without (a) and with (b) 15 mg·L⁻¹ PASP

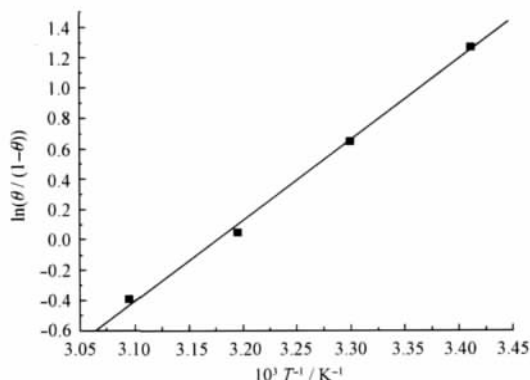


图7 含 $15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ PASP 的铜电极的 $\ln(\theta/(1-\theta))-1/T$ 图
Fig.7 $\ln(\theta/(1-\theta))$ vs $1/T$ curves of copper electrodes with $15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ PASP

到:

$$\ln(\theta/(1-\theta)) = -16.921 + 5.327/T$$

将拟合值代入式(7), 得吸附焓 $H_m = -101.86 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

又根据

$$G_m = H_m - T S_m \quad (8)$$

得 20-50 °C 时, PASP 吸附熵 $S_m = -186.14 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

2.5 PASP 的吸附热力学参数及讨论

PASP 吸附在铜表面的活化能 $E_a > 80 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 比未添加 PASP 时明显增大. 从活化能来看, 铜在腐蚀溶液中的腐蚀反应活化能比较低, 在常温下容易进行; 而加缓蚀剂 PASP 后铜的腐蚀反应的活化能显著增加, 此时铜的腐蚀反应需克服较高的能量障碍, 从而有效地抑制了铜腐蚀反应的进行.

PASP 吸附在铜表面的吉布斯自由能 $G_m < 0$, 说明 PASP 在铜表面的吸附是自发的反应. $G_m < -40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 并且 $E_a > 80 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 说明 PASP 分子通过与金属共用电子成键, 为化学吸附^[19,21].

PASP 吸附在铜表面的吸附焓 $H_m < 0$, 说明 PASP 在铜表面的吸附是放热反应, 温度升高对其吸附不利, 所以随着温度的升高, PASP 的缓蚀率降低.

PASP 吸附在铜表面的吸附熵 $S_m < 0$, 说明 PASP 吸附在铜表面后, 铜的表面腐蚀进入了一种更为有序的状态.

3 结 论

聚天冬氨酸在 20 °C 时, $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaCl 溶液中, 对铜具有较好的缓蚀作用, 当 PASP 的浓度为 $15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 缓蚀率最佳, 可达到 78.3%, 随着温度升高, PASP 的缓蚀率逐渐降低. PASP 可在铜表面吸附成膜, 其吸附行为服从 Langmuir 吸附等温式,

吸附是自发地放热的过程, 属于化学吸附.

References

- Luo, Z. G.; Wen, D. J. J. Wuhan Inst. Chem. Tech., 2005, 27(2): 17 [罗正贵, 闻荻江. 武汉化工学院学报, 2005, 27(2): 17]
- Robert, J. R.; Kim, C. J. Materials Performance, 1997, 2: 53
- Roweton, S.; Huang, S. J. J. Environmental Polymer Degradation, 1997, 5: 175
- Zeng, C.; Chen, W.; Hu, J. H.; Sun, X. Y. Journal of Fudan University (Natural Science), 2006, 45(6): 708 [曾 灿, 陈 伟, 胡建华, 孙晓宇. 复旦学报(自然科学版), 2006, 45(6): 708]
- Zhu, L. J.; Xu, Q. J.; Cao, W. M.; Wan, Z. Y.; Zhou, G. D.; Lin, C. J. Acta Phys.-Chim. Sin., 2008, 24(5): 805 [朱律均, 徐群杰, 曹为民, 万宗跃, 周国定, 林昌健. 物理化学学报, 2008, 24(5): 805]
- Zhu, L. J.; Xu, Q. J.; Cao, W. M. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2008, 59(3): 665 [朱律均, 徐群杰, 曹为民. 化工学报, 2008, 59(3): 665]
- Xu, Q. J.; Zhou, G. D.; Wang, H. F. Electrochemistry, 2006, 12(1): 65 [徐群杰, 周国定, 王会峰. 电化学, 2006, 12(1): 65]
- Huo, Y. N.; Liu, S.; Lu, Z. Fine Chemicals, 2000, 17(10): 581 [霍宇凝, 刘 珊, 陆 柱. 精细化工, 2000, 17(10): 581]
- Zhou, G. D.; Ma, Z. C.; Tong, R. T. J. Bull. Electrochem., 1991, 7(2): 60
- El-Sayed, M. S.; Erasmus, R. M.; Comins, J. D. J. Colloid Interface Science, 2007, 311: 144
- Yang, Z. N.; Zhang, Z. Acta Metallurgica Sinica, 2005, 41(8): 860 [杨仲年, 张 昭. 金属学报, 2005, 41(8): 860]
- El-Sayed, M. S. J. Applied Surface Science, 2006, 252: 8615
- Xu, Q. J.; Wan, Z. Y.; Yin, R. H.; Zhu, L. J. Acta Phys.-Chim. Sin., 2008, 24(1): 115 [徐群杰, 万宗跃, 印仁和, 朱律均. 物理化学学报, 2008, 24(1): 115]
- Wang, J.; Cao, C. N.; Lin, H. C. J. Chin. Soc. Corros. Prot., 1989, 9: 271 [王 佳, 曹楚南, 林海潮. 中国腐蚀与防护学报, 1989, 9: 271]
- Wang, J.; Cao, C. N. J. Chin. Soc. Corros. Prot., 1996, 16(1): 15 [王 佳, 曹楚南. 中国腐蚀与防护学报, 1996, 16(1): 15]
- Cao, C. N. The principle of the corrosion electrochemistry. 2nd ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2004 [曹楚南. 腐蚀电化学原理. 北京: 化学工业出版社, 2004]
- Mu, G. N.; Li, X. H.; Qu, Q.; Zhou, J. Acta Chim. Sin., 2004, 62(24): 2386 [木冠南, 李向红, 屈 庆, 周 俊. 化学学报, 2004, 62(24): 2386]
- Wang, X. Q.; Liu, R. Q.; Zhu, L. Q.; Gong, J. W. Acta Phys.-Chim. Sin., 2007, 23(1): 21 [王献群, 刘瑞泉, 朱丽琴, 龚建伟. 物理化学学报, 2007, 23(1): 21]
- Bentiss, F.; Lebrini, M.; Lagrenée, M. Corros. Sci., 2005, 47: 2915
- Wang, H. L.; Fan, H. B.; Zheng, J. S. J. Mater. Chem. Phys., 2003, 78: 425
- Villamil, R. F. V.; Corio, P.; Rubim, J. C.; Agostinho, S. M. L. J. Electroanal. Chem., 2002, 535: 75